

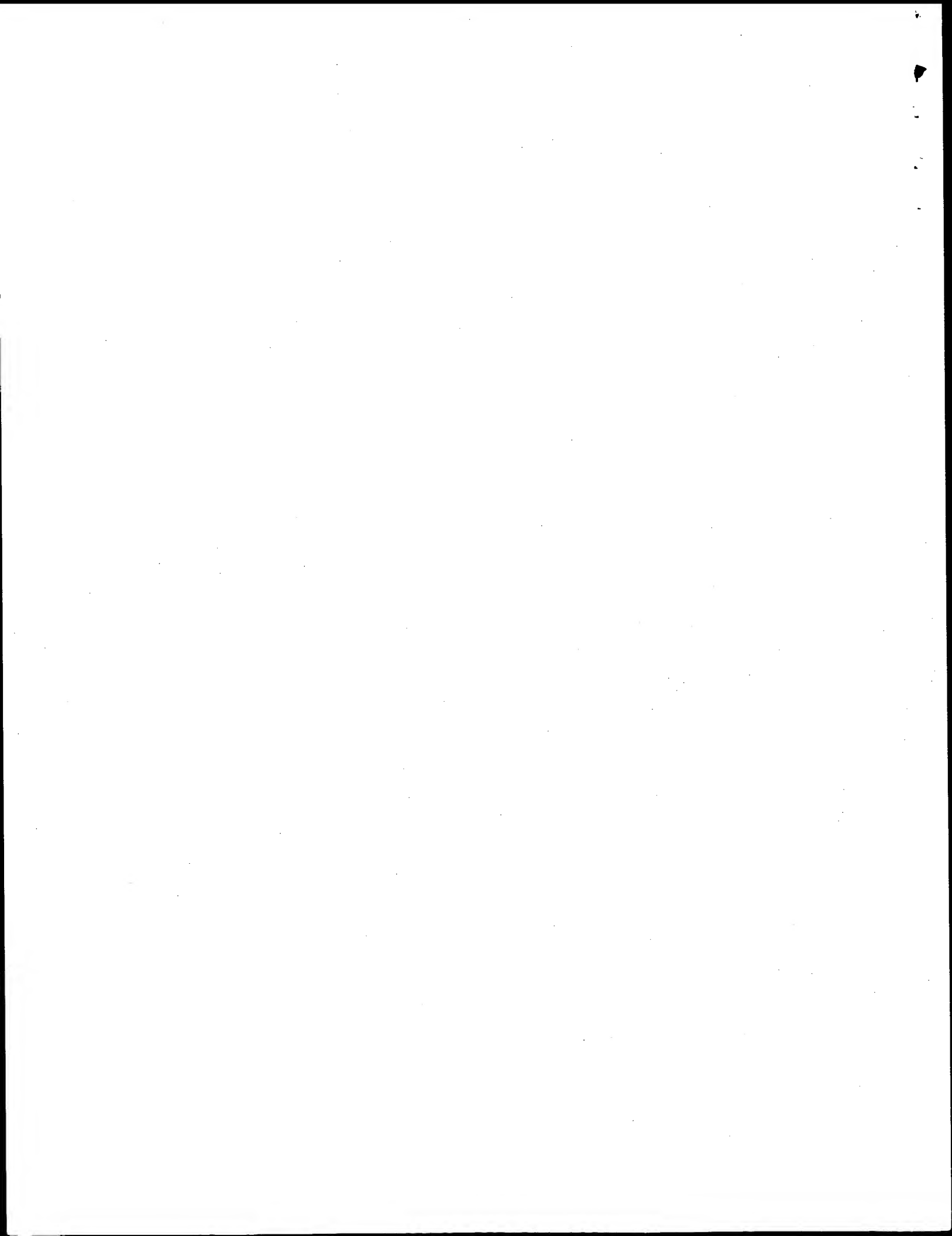
Process for preparing a device to produce hydrogen and device to produce hydrogen

Veröffentlichungsnr. (Sek.) EP0994068
Veröffentlichungsdatum : 2000-04-19
Erfinder : BACHINGER PATRICK (DE); SCHUESSLER MARTIN (DE); LAMLA
OSKAR (DE); KEPPELER BERTHOLD DR (DE); SCHOENROCK
BERND (DE); WAIDELICH DAGMAR (DE)
Anmelder :: DBB FUEL CELL ENGINES GES MIT (DE)
Veröffentlichungsnummer : ☐ EP0994068
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) EP19990118369 19990916
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19981047987 19981017
Klassifikationssymbol (IPC) : C01B3/32
Klassifikationssymbol (EC) : C01B3/32B2, B01J23/72
Korrespondierende Patentschriften ☐ DE19847987

Bibliographische Daten

Production of a hydrogen generator, in which a reaction mixture can be forced under a pressure drop through thin catalyst layer(s) of large area, comprises: (1) pressing copper (Cu) powder, especially dendritic Cu, to a thin, strongly compressed molded layer; (2) producing a reticular Cu support by sintering the molding in a reducing atmosphere; and (3) activating the surface to form the catalyst layer. An Independent claim is also included for a hydrogen generator with a catalyst made by the above method.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2





(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
 19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(51) Int. Cl.⁷: **C01B 3/32**

(21) Anmeldenummer: 99118369.0

(22) Anmeldetag: 16.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.10.1998 DE 19847987

(71) Anmelder:
 DBB Fuel Cell Engines Gesellschaft mit
 beschränkter Haftung
 73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

(72) Erfinder:
 • Bachinger, Patrick
 73252 Lenningen (DE)

- Keppeler, Berthold, Dr.
 73230 Kirchheim/Teck (DE)
- Lamla, Oskar
 73266 Bissingen a.d. Teck (DE)
- Schönrock, Bernd
 73277 Owen/Teck (DE)
- Schüssler, Martin
 89073 Ulm (DE)
- Waidelich, Dagmar
 71364 Winnenden-Hanweiler (DE)

(74) Vertreter:
 Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
 DaimlerChrysler AG,
 Intellectual Property Management,
 FTP/A-C106
 70546 Stuttgart (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung und Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung**

(57) Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, der durch mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht gebildet ist, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist, mit den folgenden Schritten:

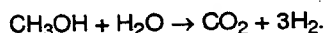
- Verpressen eines Kupferpulvers aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht,
- Sintern des Formkörpers in reduzierender Atmosphäre, so daß in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht,
- Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht.

EP 0 994 068 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung sowie eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung.

[0002] Die Erzeugung von Wasserstoff erfolgt insbesondere aus Kohlenwasserstoffen oder Alkohol, insbesondere Methanol, oder anderem chemisch gebundenem Wasserstoff. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol basiert auf der Gesamtreaktion



Zur Durchführung dieser Reaktion wird in der Praxis ein den Kohlenwasserstoff und Wasserdampf umfassendes Reaktionsgemisch unter Zufuhr von Wärme an einem geeigneten Katalysator entlangeleitet, um in einem ein- oder mehrstufigen Reaktionsablauf den gewünschten Wasserstoff zu erzeugen. Eine derartige Vorrichtung zur zweistufigen Methanol-Reformierung ist aus der EP 0 687 648 A1 bekannt. In der bekannten Vorrichtung wird das Reaktionsgemisch einem ersten Reaktor zugeführt, in dem nur ein Teilumsatz des Methanols angestrebt wird. Nach dem Durchströmen des ersten Reaktors wird das Gasgemisch, in welchem noch Anteile nicht umgesetzter Edukte enthalten sind, einem zweiten Reaktor zugeleitet, der restumsatzoptimiert aufgebaut ist. Die Reaktoren sind dabei als Platten- bzw. Schüttreaktoren ausgeführt, in welchen der Katalysator in Form einer Schüttung oder Beschichtung der Verteilungskanäle vorgesehen ist. Des weiteren sind Katalysatoren in Form von beschichteten Blechen, Netzen und Schäumen bekannt, die von dem Reaktionsgemisch durchströmt werden.

[0003] Aus der DE 197 43 673 A1 der gleichen Anmelderin ist eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung bekannt, die mindestens eine durch Verpressen von Katalysatormaterial gebildete dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, durch die ein Methanol und Wasser umfassendes Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist. Die in dieser Vorrichtung Verwendung findende Katalysatorschicht weist eine netzartige Trägerstruktur aus insbesondere dendritischem Kupfer auf, in der katalytisch aktive Bestandteile gehalten sind. Zur Herstellung einer derartigen Katalysatorschicht wird ein Katalysatorpulver, dem ein Metallpulver aus dendritischem Kupfer beigemischt ist, verpreßt und anschließend gesintert.

[0004] Aus der DE-OS 23 15 799 ist ein Katalysator bekannt, der aus einem feuerfesten Material, beispielsweise Aluminiumoxid, Mullid, Schamotte oder Magnesiumoxid, besteht, das mit Kupfer, Kupferoxid oder Kupfernitrat imprägniert ist oder mit einem äußerst dünnen Film aus Kupfer, Kupferoxid oder Kupfernitrat auf seine Oberfläche oder auf der inneren Oberfläche seiner Poren überzogen ist. Aus der EP 0 217 532 A1 ist ein weiterer Katalysator mit ähnlichem Aufbau bekannt,

bei dem das Katalysatormaterial aus Kupfer auf einem feuerfesten Trägermaterial aufgebracht ist, das in Granulatform vorliegt.

[0005] Aus der WO 96/32188 ist ein Reaktorsystem zur Durchführung zweier chemischer Reaktionen bekannt, das mindestens zwei separate, jedoch in Wärmetauschkontakt stehende Reaktorbetten aufweist, deren den Reaktanten der in den Reaktorbetten ablaufenden chemischen Reaktionen ausgesetzten Oberflächen katalytisch aktiv sind. Die katalytisch aktive Oberfläche der Reaktorbetten besteht beispielsweise aus gesinterten Metallteilchen mit einer geringen Teilchengrößeverteilung. Das Material der gesinterten Teilchen ist dabei ein Metall oder eine Metallegierung, das bzw. die selbst katalytisch aktiv sein kann. Eine weitere Möglichkeit der Ausgestaltung des bekannten Reaktors ist ein Plattenreaktor, der auf Basis einer mehr oder weniger flachen Platte aufgebaut ist, auf der wiederum eine gewellte Platte aufgeschweißt ist. Diese Anordnung wird aufgerollt und an den Enden miteinander verschweißt.

[0006] Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung dahingehend zu verbessern, daß der Wärmetransport zu der katalysierten Reaktion möglichst effizient ist. Des weiteren soll die Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung im Hinblick auf eine mobile Anwendung in Kraftfahrzeugen über Katalysatoren möglichst hoher mechanischer Stabilität verfügen. Des weiteren sollen die Herstellungs- und Materialkosten möglichst niedrig sein. Eine Reaktivierung des Katalysators bei nachlassender Aktivität wäre wünschenswert.

[0007] Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung mit den Merkmalen des Anspruches 1 vorgeschlagen. Demnach wird zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung, die mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, zuerst ein Kupferpulver aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer einen Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht verpreßt. Dieser Formkörper wird daraufhin in reduzierender Atmosphäre gesintert, so daß in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht. Im Anschluß an das Sintern wird eine Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht aktiviert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit eine Katalysatorschicht aus einem Kupferpulver hergestellt, das keinen zusätzlichen Pulveranteil aus katalytisch aktivem Material beinhaltet. Dies ermöglicht ein Sintern bei ausreichend hohen Temperaturen, die die Ausbildung einer netzartigen Trägerstruktur in dem Kupfer-Formkörper gestatten. Bei einem durch Verpressen eines Pulvergemisches aus Kupfer und katalytisch aktivem Material gebildeten Formkörper sind die Sintertemperaturen auf Temperaturen von maximal 600°C beschränkt, da ansonsten eine Beeinträchtigung des

aktiven Materials erfolgt. Durch Sintern bei noch höheren Temperaturen wird jedoch eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit gewährleistet. Des weiteren liegt dadurch eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität vor. Da der durch das Sintern entstandene Formkörper außer dem Kupfer kein katalytisch aktives Material enthält, wird der Formkörper zur Verbesserung der katalytischen Aktivität erfindungsgemäß an einer Oberflächenschicht aktiviert, so daß die mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht für die Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung entsteht. Bei der Aktivierung ist darauf zu achten, daß die netzartige Trägerstruktur zumindest im Kern des Formkörpers nicht beeinträchtigt wird, um die erzielte mechanische Stabilität und Wärmeleitfähigkeit zu bewahren.

[0008] In Ausgestaltung der Erfindung erfolgt das Aktivieren durch insbesondere mehrmaliges Oxidieren und Reduzieren der Oberfläche des Formkörpers. Vorteilhafterweise wird der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens so oft wiederholt, bis eine Oberflächenschicht gewünschter Dicke aktiviert ist.

[0009] In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung enthält das Kupferpulver ausschließlich dendritisches Kupfer, wodurch eine besonders gut ausgebildete netzartige Trägerstruktur in dem Formkörper nach dem Verpressen erzielt wird.

[0010] In anderer Ausgestaltung der Erfindung ist dem Kupferpulver ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt, der zum Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers aus dem Kupfernetzwerk des Formkörpers herausgelöst wird. Durch das Herauslösen des katalytisch nicht aktiven Bestandteils aus der netzartigen Trägerstruktur wird die Kupferoberfläche des Formkörpers vergrößert, so daß die katalytische Aktivität des Kupfers erhöht wird. Dieses Herauslösen eines nicht aktiven Bestandteils ist als sogenannter Raney-Prozeß bekannt.

[0011] Vorteilhafterweise ist der katalytisch nicht aktive Bestandteil Aluminium.

[0012] Zur weiteren Lösung der Aufgabe wird eine Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung mit den Merkmalen des Anspruches 7 vorgeschlagen, die mindestens eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt.

[0013] Erfindungsgemäß wird somit durch Verpressen eines Kupferpulvers ein dünner und stark komprimierter Formkörper erstellt. Die Porosität des Formkörpers wird durch den Preßdruck eingestellt. Der derart erhaltene Kupfer-Formkörper wird in reduzierender Atmosphäre bei einer ausreichend hohen Temperatur gesintert, so daß durch Vernetzung der Kupferpartikel in dem Formkörper eine netzartige Trägerstruktur aus Kupfer entsteht. Die Sintertemperatur beträgt vorteilhafterweise mehr als 600°C, vorzugsweise mehr als 700°C.

[0014] Nach dem Sintern des gepreßten Formkörpers erfolgt eine Aktivierung, um die katalytische Aktivi-

tät des Kupferkörpers zu erhöhen.

[0015] Im Falle der Verwendung eines reinen Kupferpulvers, d.h. eines Pulvers, das ausschließlich aus Kupfer bzw. dendritischem Kupfer besteht, erfolgt die Aktivierung durch wiederholtes Oxidieren und Reduzieren des Formkörpers. Der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens wird dabei so oft wiederholt, bis eine Oberflächenschicht des Formkörpers in gewünschter Dicke aktiviert ist.

[0016] Das Oxidieren erfolgt in Sauerstoff- bzw. Luftumgebung bei erhöhter Temperatur, das Reduzieren beispielsweise in einer Wasserstoffatmosphäre.

[0017] Im Falle der Verwendung eines Kupferpulvers, dem ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt ist, beispielsweise Aluminium, wird der nicht aktive Bestandteil aus dem Kupferkörper herausgelöst. Diese Extraktion des nicht aktiven Bestandteils erfolgt beispielsweise durch ein Lösungsmittel, das das Kupfer nicht angreift. Durch das Herauslösen entsteht eine im mikroskopischen Bereich zerklüftete Oberfläche des Formkörpers, wodurch die katalytisch wirksame Außenfläche des Kupferkörpers vergrößert wird.

[0018] Bei der Aktivierung des Kupferkörpers zur Bildung einer in einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung einzusetzenden Katalysatorschicht ist zu beachten, daß der Kern der Katalysatorschicht, d.h. der innere Bereich der netzartigen Trägerstruktur, nicht beeinträchtigt wird, um die Wärmeleitfähigkeit und die mechanische Stabilität nicht zu beeinträchtigen.

[0019] Die erfindungsgemäß hergestellte Katalysatorschicht weist einen sehr homogenen Aufbau auf, der aufgrund der verästelten, engmaschigen netzartigen Trägerstruktur eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dies wirkt sich insbesondere vorteilhaft auf die Wärmeabfuhr bzw. -zufuhr bei einer nicht-autothermen Katalysereaktion aus und erleichtert den Ausgleich der Wärmebilanz und somit die Durchführung einer autothermen Methanol-Reformierung.

[0020] Aufgrund der durch die netzartige Trägerstruktur verbesserten mechanischen Stabilität eignet sich die Katalysatorschicht zum Einsatz in mobilen Vorrichtungen zur Wasserstofferzeugung.

[0021] Durch Übereinanderstapeln mehrerer Katalysatorschichten kann ein sogenannter Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, der durch mindestens eine dünne und großflächige Katalysatorschicht gebildet ist, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist, mit den folgenden Schritten:

— Verpressen eines Kupferpulvers aus insbesondere dendritischem Kupfer zu einer

einen Formkörper bildenden dünnen und stark komprimierten Schicht,

- Erzeugen einer netzartigen Trägerstruktur aus Kupfer in dem Formkörper durch Sintern des Formkörpers in reduzierender Atmosphäre, 5
 - Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers zur Bildung der dünnen und großflächigen Katalysatorschicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivieren durch insbesondere durch mehrmaliges Oxidieren und Reduzieren der Oberfläche des Formkörpers erfolgt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorgang des Oxidierens und Reduzierens so oft wiederholt wird, bis eine Oberflächenschicht gewünschter Dicke aktiviert ist. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferpulver ausschließlich dendritisches Kupfer enthält. 20
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferpulver ein katalytisch nicht aktiver Bestandteil beigemischt ist, der zum Aktivieren einer Oberflächenschicht des Formkörpers aus dem Kupfernetzwerk des Formkörpers herausgelöst wird. 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytisch nicht aktive Bestandteil Aluminium ist. 30
7. Vorrichtung zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen oder Alkohol, insbesondere Methanol, unter Zuführung eines Reaktionsgemisches auf einen Katalysator, **dadurch gekennzeichnet,** 35
daß der Katalysator mindestens eine gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellte dünne und großflächige Katalysatorschicht umfaßt, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 8369

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,P	EP 0 906 890 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 7. April 1999 (1999-04-07) * Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 22 *	1	C01B3/32
A	DE 195 34 433 C (DAIMLER BENZ AG) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) * Anspruch 3 *	1	
A	US 5 081 083 A (WRIGHT RANDY B) 14. Januar 1992 (1992-01-14) * Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 10 *	1,2	
A	US 4 002 578 A (CSICSERY SIGMUND M) 11. Januar 1977 (1977-01-11) * Anspruch 1 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23. Februar 2000	
		Prüfer Clement, J-P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 8369

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0906890 A	07-04-1999	DE 19743673 A	15-04-1999
		WO 9917867 A	15-04-1999
		JP 11228105 A	24-08-1999
DE 19534433 C	10-10-1996	KEINE	
US 5081083 A	14-01-1992	KEINE	
US 4002578 A	11-01-1977	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82